

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## FLUORESCENT MATERIAL

Patent Number: JP56057877  
Publication date: 1981-05-20  
Inventor(s): TAKEDA TAKESHI; others: 01  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent:  JP56057877  
Application Number: JP19790134555 19791017  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09K11/475  
EC Classification:  
Equivalents: JP1372462C, JP61036798B

### Abstract

**PURPOSE:** To provide a novel fluorescent material consisting of lanthanum thiogallate doped with cerium, emitting green light by electron rays or ultraviolet rays excitation, having excellent light-emitting characteristics, and suitable for the fluorescent material of a flying spot tube, an index tube, etc.

**CONSTITUTION:** For example, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is mixed with equimolar amount of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and a cerium compound is added to the mixture as an activating agent. The composition is calcined in a sulfurating atmosphere such as H<sub>2</sub>S at 800-950 deg.C to obtain the objective fluorescent material. The starting materials are not restricted to the above sulfides, and the oxides such as La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc. may be used. The light-emitting characteristics of the fluorescent material can be further improved by using a slightly excess Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in the mixing of La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Display index tube - used in display. *flat panel*

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 56-057877

(43) Date of publication of application : 20.05.1981

(51) Int.CI. C09K 11/475

// H01J 29/20

(21) Application number : 54-134555

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 17.10.1979

(72) Inventor : TAKEDA TAKESHI

MACHIDA IKUHIKO

(54) FLUORESCENT MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a novel fluorescent material consisting of lanthanum thiogallate doped with cerium, emitting green light by electron rays or ultraviolet rays excitation, having excellent light-emitting characteristics, and suitable for the fluorescent material of a flying spot tube, an index tube, etc.

CONSTITUTION: For example, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is mixed with equimolar amount of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and a cerium compound is added to the mixture as an activating agent. The composition is calcined in a sulfurating atmosphere such as H<sub>2</sub>S at 800W950°C to obtain the objective fluorescent material. The starting materials are not restricted to the above sulfides, and the oxides such as La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc. may be used. The light-emitting characteristics of the fluorescent material can be further improved by using a slightly excess Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in the mixing of La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-57877

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 K 11/475  
 // H 01 J 29/20

識別記号

厅内整理番号  
 7003-4H  
 7136-5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月20日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 融光体

⑮ 特願 昭54-134555  
 ⑯ 出願 昭54(1979)10月17日  
 ⑰ 発明者 竹田武司  
 川崎市多摩区生田4896番地松下  
 技研株式会社内

⑮ 発明者 町田育彦

川崎市多摩区生田4896番地松下  
 技研株式会社内  
 ⑯ 出願人 松下電器産業株式会社  
 門真市大字門真1006番地  
 ⑰ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1. 発明の名称

蛍光体

2. 特許請求の範囲

セリウムで付活したランタニウムチオガレート  
 よりなる蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な蛍光体、すなわち、セリウムで  
 付活したランタニウムチオガレート蛍光体に関するものである。本発明による蛍光体は電子線および  
 紫外線励起で、緑色発光を示す短波長蛍光体であり、特に、フライングスポット管、インデックス  
 管への応用に適するものである。

アンヌ・マリー・ロワロー・ロザンヌ等の論  
 文 (Mat. Res. Bull. vol. 12, PP 881-  
 886, 1977)によれば、La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
 系にはLa<sub>2</sub>Ge<sub>1.97</sub>S<sub>2.0</sub>と、LaGeS<sub>3</sub>の2つの化合物  
 が存在し、前者はヘキサゴナル (格子定数 a =  
 10.15 Å, c = 6.08 Å)、後者は不明の構造  
 を有すると報告されている。一方、これらの化合物

物を発光中心を形成するイオンで付活した蛍光体  
 に関する報告は全くなく、これらと似た La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>・  
 3Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>をホロミクムで付活したガラス質蛍光体  
 に関する報告があるのみである (J. Luminescence,  
 vol. 18/19 Part 1 PP 263-266  
 1979)。

本発明者は La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> と Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> をモル比で程度 1  
 対 1 で混合し、付活剤としてセリウム化合物を加  
 えた混合系を、800°C 乃至 950°C で H<sub>2</sub>S 中等  
 の硫化雰囲気中で焼成して得られた蛍光体が電子  
 線および紫外線励起で効率のよい緑色発光を示し、  
 且つ、約 20 ナノ秒の短い発光減衰時間 (τ<sub>1/2</sub>)  
 を示すことを見出した。本発明の蛍光体の合成に  
 際しては出発原料として硫化物を用いることは勿  
 論、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ge<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>の如き酸化物を用い、  
 800°C 乃至 950°C で H<sub>2</sub>S 中等の硫化雰囲気中  
 で行なうことも可能である。さらに、実施例でも  
 述べる如く、La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> と Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の混合モル比は必  
 ずしも 1 対 1 である必要はなく、これより Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
 を若干過剰に加えることにより、さらに発光特性

を向上させることが可能である。

以下、実施例にしたがって、本発明による螢光体の詳細を述べる。

〈実施例1〉

$\text{La}_2\text{S}_3$  対  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  のモル比が、0.8対0.2、0.643対0.367、0.6対0.4、0.55対0.46、0.6対0.5、0.45対0.55、0.4対0.6、0.367対0.643、0.3対0.7、0.2対0.8で、且つ、 $\text{Ce}$  濃度が  $\text{La}$  IC 対し1原子%になるよう  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  を加えた混合物10種を準備し、石英ポート上で、850°Cで4時間  $\text{H}_2\text{S}$  中で焼成し、冷却粉碎後、900°Cで4時間同じ条件で再焼成した。

第1図(a)～(e) IC、 $\text{La}_2\text{S}_3$  対  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  が0.643対0.367、0.55対0.45、0.6対0.5、0.45対0.55の焼成物および  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の粉末X線回折パターンの一部を示す。 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.643 : 0.367$  は  $\text{La}_2\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$  IC 对する化学量論比であり、得られた回折パターンは上記のアンヌ・マリー・クロード・ラザーチ等の論文中の格子

定数を用いて解析した結果とよい一致を示すことから、第1図(a)のパターンは  $\text{La}_2\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$  IC よるものと同定される。 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.8 : 0.2$  では  $\text{La}_2\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$  IC 加え、 $\text{La}_2\text{S}_3$  の回折パターンが観測され、一方、 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.6 : 0.4$ 、0.55 : 0.45 では、例えば第1図(b)の如く、 $\text{La}_2\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$  IC 加え、未同定の相による回折パターンが強く観測される。 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.6 : 0.6$  では  $\text{La}_2\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$  の回折パターンはほぼ完全に消失したと見做され、上記の未同定の相による回折パターンのみとなる(第1図(c))。 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の量がさらに増大し、 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.45 : 0.55$  IC なると、未同定の相に加え  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  よる回折パターンが観測される(第1図(d))。以上の結果から、第1図(e)に示された回折パターンは上記論文中の構造不明の  $\text{LaGaS}_3$  と同一相によるものと推定される。

第2図 IC、これらの螢光体を10KVの電子線で励起した時の発光強度を示すが、 $\text{La}_2\text{S}_3$  対  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  が0.55対0.45乃至0.3対0.7の範囲で

実用的な発光強度を有する螢光体が得られ、0.4対0.6の付近で発光強度が最大になる。図から明らかに如く、 $\text{Ce}$  付活  $\text{La}_2\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$  は螢光体として実用に供し得ない。

第3図 IC、 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 1 : 1$  の試料における発光スペクトルを示す。発光のピーク波長は約600nmであり、緑色を呈する。

〈実施例2〉

$\text{La}_2\text{S}_3$  1モル、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  xモル、 $\text{Ge}_2\text{O}_3$  1モルの割合の混合物を900°Cで4時間  $\text{H}_2\text{S}$  中で焼成した。ただし、x = 0.003, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 および 0.15 であった。第4図に発光強度の  $\text{Ce}$  濃度依存性を示すが、xが0.01乃至0.07(1乃至7原子%)で最も強い発光が得られる。

〈実施例3〉

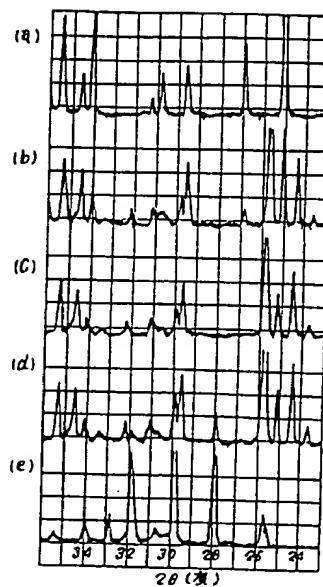
実施例2における混合物のうち、x = 0.03(3原子%)の混合物を石英ポートにのせ、800°Cで4時間、850°Cで4時間2回焼成を  $\text{H}_2\text{S}$  中で行なった。10KVの電子線で励起し、シリ

コンP1Nダイオード(松下電子工業PN303)で光出力を検出したところ、市販のP16螢光体(化成オプトニクス製)に比べ、約2.3倍の出力が得られた。さらに、パルス幅20ナノ秒の電子線パルスで励起し、1/10減衰時間を測定したところ、 $\tau_{1/2} = 2.1 \pm 0.1$  秒が得られた。この値はP16螢光体に関して報告されている値の約1/4であり、螢光体が短減光螢光体として非常にすぐれた特性を示すことが明らかになった。電子線衝撃ICに対する発光強度低下(劣化)も、P16螢光体に比べてすぐれており、同条件で測定した場合、P16螢光体の発光強度が約50%低下する間に本螢光体では約8%しか発光強度が低下しなかった。

〈実施例4〉

$\text{La}_2\text{O}_3$  1モル、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  0.01モル、 $\text{Ge}_2\text{O}_3$  1モルの割合の混合物を石英ポートにのせ、800°Cで4時間、900°Cで4時間の2回焼成を  $\text{H}_2\text{S}$  中で行なった。焼成物のX線回折パターンは第1図(c)と同じであり、明かるい緑色発光が観

第 1 図



測された。

〈実施例6〉

$\text{La}_2\text{S}_3$  1 モル,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  1 モル,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  0.01 モル,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.2 モル の割合で混合し、800℃で10時間  $\text{H}_2\text{S}$  中で焼成した。焼成物のX線回折パターは第1図(c)と同じであり、明かるい緑色発光が観測された。

このように本発明はすぐれた発光特性を示す新規な蛍光体を提供するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a), (b), (c), (d), (e)は各々  $\text{La}_2\text{S}_3$  :  $\text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.643 : 0.357$ , 0.55 : 0.45, 0.5 : 0.5, 0.45 : 0.5 の混合物から得た焼成体および  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  のX線回折パターを示す図。第2図は  $\text{La}_2\text{S}_3$  对  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  のモル比と発光強度の関係を示す図。第3図は本発明の一実施例の蛍光体の発光スペクトルを示す図。第4図は  $\text{Ce}$  濃度と発光強度の関係を示す図である。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 担当者名

第 2 図

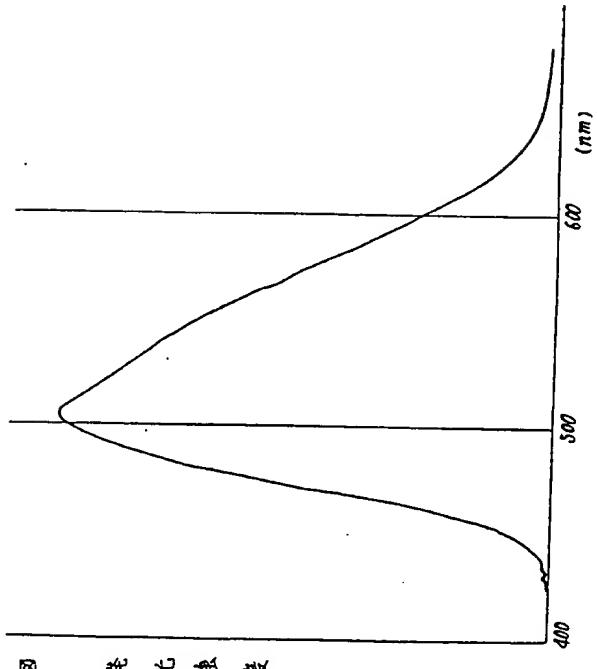
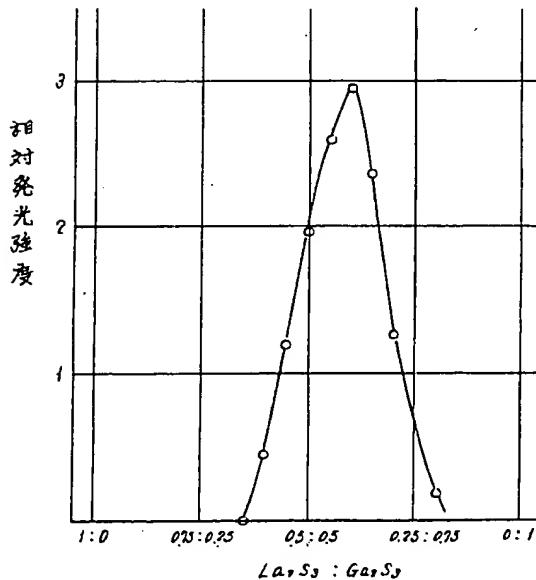
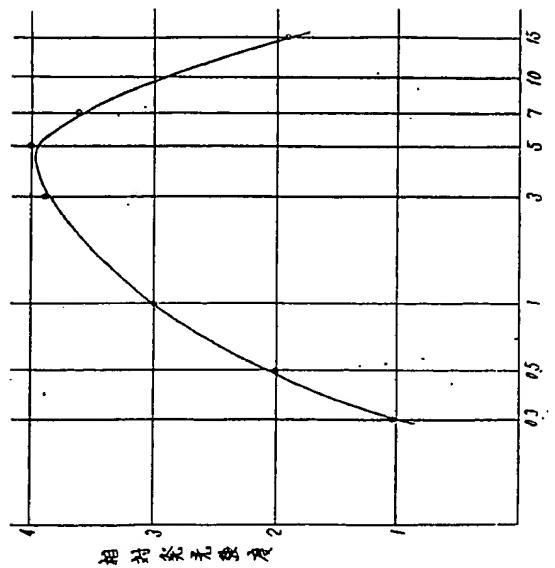


図 3

第4図



特開昭56- 57877(4)

## 手続補正書

昭和56年3月21日

特許庁長官殿

## 1 事件の表示

昭和54年特許願 第 134666 4

## 2 発明の名称

螢光体

## 3 補正をする者

取扱との関係 特許出願人  
 住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
 名称 (582) 松下電器産業株式会社  
 代理人 山下俊彦

## 4 代理人 T 571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
 松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 井理士 中尾敏男  
 (ほか1名)

〔送信先電話(06)437-1121特許分室〕

## 5 補正の対象

53324

明細書の発明の詳細を複数回提出

小説由

2

## 6、補正の内容

- 1) 明細書第1ページ第17行目、同書第3ページ第18行目、同書第4ページ第2行目、同ページ第4行目、同ページ第7行目、同ページ第9行目、同書第5ページ第3行目のそれぞれの「La, Ga, S,」を「La, Ga, S,」と補正致します。
- 2) 同書第3ページ第20行目の「ロクロー」を「ロワロー」と補正致します。
- 3) 同書第5ページ第9行目の「Ge, O,」を「Ge, O,」と補正致します。

<Concise Explanation>

JP-A 08-008188 discloses that at least one of deposit source chemical materials of II and III group metals is deposited as a crystal on a substrate heated up to 400-800°C; the II metal MII is selected from among Mg, Ca, Sr and Ba and III group metal MIII is selected from among Al, Ga, and In. As a deposited layer MIIMIIIX4: RE is deposited; X is S or Se, RE includes a rare earth activator dopant selected between Ce and Eu.